

auch nicht das Vorprodukt des Chloralalkoholats sein. Letzteres könnte sich vielmehr nach der Gleichung $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} + \text{HCl} = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ nur aus dem von Wurtz und Frapollin aus Tetrachloräther und Alkohol gewonnenen flüssigen Trichloracetal, und nicht aus einem Isomeren desselben bilden.

Wir fanden indess, dass dieses flüssige Trichloracetal weder in der Kälte, noch bei einer schliesslich über 150° gesteigerten Temperatur von gasförmiger Salzsäure angegriffen wurde. Hierin änderte sich auch Nichts, als wir, um die Salzsäure im Entstehungsmoment einwirken zu lassen, ein Gemisch von Trichloracetal und flüssigen Paraffinen mit Chlor behandelten.

117. R. Neumeister: Bromdichloressigsäure und Chlordibromessigsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Bromochloral oder Chlorobromal mit der doppelten Menge rauchender Salpetersäure etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler auf 100° erhitzt, so krystallisirt nach dem Erkalten allmählich die entsprechend substituirte Essigsäure heraus, welche sich durch Absaugen und wiederholtes Auspressen reinigen lässt.

Bromdichloressigsäure — $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ — krystallisirt aus starker Salpetersäure in grossen, wohlausgebildeten, vierseitigen Prismen, die bei 64° schmelzen. Sie siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 215° . Die destillirte, schwach röthlich gefärbte Säure lässt sich durch Pressen zwischen Fliesspapier wieder völlig farblos erhalten. Sie ist sehr hygroskopisch, besitzt einen stechenden Geruch und zieht auf der Haut Blasen.

In Wasser und Alkohol löst sie sich äusserst leicht, viel weniger leicht in concentrirter Salpetersäure.

Durch Kochen mit Wasser, leichter mit Ammoniak oder Alkalien, wird die Säure in Bromochloroform und Kohlensäure gespalten.

Zink löst sich in ihrer wässrigen Lösung ohne Wasserstoffentwicklung auf. Die Lösung enthält, wenn die Reaktion nicht zu weit fortgesetzt wurde, nur Zinkbromid, kein Chlorid. Es wird also zunächst Dichloressigsäure gebildet.

Die Salze sind meistens gut krystallisirbar. Ihre Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen.

Bromdichloressigsäures Kalium, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$. Lange, rhombische Prismen, an trockner Luft allmählich verwitternd, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Beim Erhitzen der Lösung entsteht Bromochloroform und kohlen-saures Kalium.

Natriumsalz, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$. Grosse, leicht verwitternde Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht auch in Aether. Es schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser und wird bei 120° wasserfrei.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, feinen, hygroscopischen Nadeln.

Das Zinksalz bildet strahlig krystallinische Aggregate, die wie das vorige Salz an feuchter Luft zerfliessen.

Bleisalz, $(\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$. Schöne, stark glänzende, luftbeständige Prismen, einigermaßen schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, am Licht eine röthliche Färbung annehmend.

Bei 100° wird das Salz wasserfrei; schon bei 110° tritt Zersetzung ein.

Calcium- und Baryumsalz konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Bromdichloressigsäureäthyläther — $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ — wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure und Fällen mit Wasser dargestellt. Farblose, schwach pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 188 — 189° .

Bromdichloracetamid, $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CONH}_2$ wird beim Schütteln des Aethyläthers mit starker Ammoniakflüssigkeit als farblose, krystallinische Masse ausgeschieden. Sehr leicht löslich in Aether, mässig leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Es krystallisirt aus Alkohol sehr gut in rechtwinklichen Tafeln, schmilzt bei 139° und siedet unter partieller Zersetzung bei 253 — 255° .

Chlordibromessigsäure, $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Der Bromdichloressigsäure ähnliche, hygroscopische Krystallmasse von stechendem Geruch, auf der Haut Blasen ziehend.

Sie krystallisirt aus concentrirter Salpetersäure in rhombischen Blättchen, schmilzt bei 89° und destillirt unter theilweiser Zersetzung bei 232 — 234° . Durch Kalilauge wird sie allmählich schon in der Kälte unter Bildung von Chlorbromoform zersetzt.

Ihre wässrige Lösung löst Zink ohne Wasserstoffentwicklung. Es wird hierbei der Säure zunächst nur Brom entzogen und anscheinend Chlorbromessigsäure, dann Monochloressigsäure gebildet.

Ihre Alkalisalze werden in der Wärme noch leichter, als diejenigen der vorigen Säure zersetzt. Die Lösungen derselben können nur im Vacuum und unter Vermeidung alkalischer Reaction concentrirt werden.

Chlordibromessigsäures Kalium, $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CO}_2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in breiten, glänzenden, luftbeständigen Prismen, die im Vacuum über Schwefelsäure verwittern. Mässig leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei 90° entweicht das Krystallwasser, in wenig höherer Temperatur tritt Gelbfärbung ein.

Natriumsalz. Kurze, zerfliessliche Nadeln.

Calciumsalz. Luftbeständige Nadeln.

Das Zinksalz bildet eine zerfliessliche, strahlig krystallisirte Masse.

Das Bleisalz, $(\text{CClBr}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem Wasser einigermaßen schwer löslich. Es bildet feine, zu Warzen gruppirte Nadeln. Aus heissem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig als krystallinisches Pulver ab. Das bei 85° entwässerte Salz zersetzt sich erst bei etwa 125° .

Chlordibromessigsäureäthyläther, $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wie der Aether der vorigen Säure gewonnen, ist eine farblose, angenehm riechende, bei 203° olme Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Chlordibromacetamid, $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CONH}_2$, wird durch anhaltendes Schütteln des Aethyläthers mit wässrigem Ammoniak erhalten. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol, woraus es in kleinen, glänzenden, quadratischen Tafeln krystallisirt. Schmp. 125° .

118. W. Demel: Notiz über schwerverbrennliche Körper.

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Befolgung der vorzüglichen Methode von F. Kopper¹⁾ zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffhaltigen Körpern, ist es mir öfters vorgekommen, dass die Kohle, welche viele Substanzen während der Verbrennung ausscheiden, nicht vollständig verbrannt werden konnte. Die Hitze, die der verschiebbare Brenner liefert, erwies sich in diesem Falle als unzureichend; selbst nachdem ich zwei solche Brenner angewendet, und ein glühendes Drahtnetz auf das Brennrohr aufgelegt hatte, ist es mir nicht immer gelungen, die im Schiffchen befindliche Kohle völlig zu oxydiren.

Auch hat ein Zusatz von Bleichromat zu der zu verbrennenden Substanz unter diesen Umständen keinen günstigen Erfolg geliefert.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1377.